

L2 ANSWER 2 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN  
 AN 2003-160304 [16] WPINDEX  
 DNC C2003-042187  
 TI Preparation of perfluoroalkyl iodide telomer, used for surfactants and water/oil repellents, involves reacting perfluoroalkyl iodide with tetrafluoroethylene.  
 DC D25 E16 F06  
 PA (DAIK) DAIKIN KOGYO KK  
 CYC 1  
 PI JP 2002316956 A 20021031 (200316)\* 5 C07C017-278 <--  
 ADT JP 2002316956 A JP 2001-118330 20010417  
 PRAI JP 2001-118330 20010417  
 IC ICM C07C017-278  
 ICS C07C019-16  
 ICA C07B061-00  
 AB JP2002316956 A UPAB: 20030307  
 NOVELTY - Telomerization of telogen with taxogen is carried out in the presence of tin as a catalyst.  
 DETAILED DESCRIPTION - Preparation of perfluoroalkyl iodide of formula Rf'I comprises reaction of perfluoroalkyl iodide of formula RfI as telogen with tetrafluoroethylene as taxogen in the presence of tin.  
 Rf' = 2-10C perfluoroalkyl;  
 Rf = 1-6C perfluoroalkyl.  
 USE - Used as a material for surfactants, or water/oil repellence treatment agents for fiber use.  
 ADVANTAGE - Excelling in catalytic activity and selectivity.  
 Dwg.0/0  
 FS CPI  
 FA AB; DCN  
 MC CPI: D11-A; D11-D01; E10-H03D2; F03-C02A; F03-C05; N02-D01; N03-G

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-316956

(P 2 0 0 2 - 3 1 6 9 5 6 A)

(43) 公開日 平成14年10月31日 (2002. 10. 31)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターコード	(参考)
C07C 17/278		C07C 17/278	4H006	
19/16		19/16	4H039	
// C07B 61/00	300	C07B 61/00	300	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-118330 (P 2001-118330)

(22) 出願日 平成13年 4 月 17 日 (2001. 4. 17)

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 12 号

梅田センタービル

(72) 発明者 船越 義郎

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 三木 淳

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外 6 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パーフルオロアルキルアイオダイドテロマーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 テロメル化反応によって炭素数 6 ～ 1 2 程度のパーフルオロアルキルアイオダイドを製造する方法であって、触媒活性及び選択率に優れた方法を提供する。

【解決手段】 触媒としての錫の存在下に、テロゲンである一般式： $R_1I$  (式中、 $R_1$  は、炭素数 1 ～ 6 のパーフルオロアルキル基を表す) で表されるパーフルオロアルキルアイオダイドと、タクソゲンであるテトラフルオロエチレンとを反応させることを特徴とする一般式：

$R_1'I$  (式中、 $R_1'$  は、炭素数 2 ～ 1 0 のパーフルオロアルキル基を表す) で表されるパーフルオロアルキルアイオダイドの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】触媒としての錫の存在下に、テロゲンである一般式： $R_f I$ （式中、 $R_f$ は、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基を表す）で表されるパーフルオロアルキルアイオダイドと、タクソゲンであるテトラフルオロエチレンとを反応させることを特徴とする一般式：

$R_f' I$ （式中、 $R_f'$ は、炭素数2～10のパーフルオロアルキル基を表す）で表されるパーフルオロアルキルアイオダイドの製造方法。

【請求項2】銅を共触媒として用いる請求項1に記載のパーフルオロアルキルアイオダイドの製造方法。

【請求項3】パーフルオロアルキルアイオダイドを含む攪拌下の液相中に、タクソゲンであるテトラフルオロエチレンを気相で導入してテロメル化反応を行わせることを特徴とする請求項1又は2に記載のパーフルオロアルキルアイオダイドの製造方法。

【請求項4】テトラフルオロエチレンを溶解したパーフルオロアルキルアイオダイドを含む溶液を、反応装置に供給してテロメル化反応を行わせることを特徴とする請求項1又は2に記載のパーフルオロアルキルアイオダイドの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

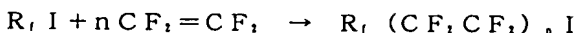
【発明の属する技術分野】本発明は、パーフルオロアルキルアイオダイドテロマーの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】炭素数6～12程度のパーフルオロアルキルアイオダイドは界面活性剤の原料や、繊維の撥水撥油処理剤の原料として有用な化合物である。

【0003】該パーフルオロアルキルアイオダイドの製造方法としては、下記反応式に従って、テロメル化反応によって製造する方法が工業的に用いられている。

## 【0004】



（式中、 $R_f$ は炭素数1～6の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、 $n$ は1～4の整数である）

この反応は加熱によって進行することが知られており、例えば、ドイツ特許公告第1,443,517号には、管状の反応器内で250～800℃の温度において2 mmHg～5気圧の圧力下に1時間以下の滞留時間で反応させる方法が開示されている。しかしながら、このような熱反応では、発生するパーフルオロアルキルラジカルの2量化したパーフルオロアルカンが多量に生成するという欠点がある。

【0005】また、特開平6-305995号公報には、300～360℃程度の高温で熱テロメリゼーション反応を行う方法が記載されている。この方法では、副生成物としてテロマー同士が反応したパーフルオロアルカンやヨウ素が発生し、特に、ヨウ素の発生により反応器の腐食、配管等の詰まりなどが起こり易くなる。ま

た、高温でタクソゲンであるテトラフルオロエチレンを導入するため、安全性の点で問題がある。

【0006】一方、より低い温度でテロメル化反応を行なうために多数の触媒が開発されている。

【0007】例えば、イギリス特許第1,535,408号、米国特許第5,068,471号等には、フリーラジカル生成剤を使用してテロメル化反応を行う方法が記載されている。しかしながら、この反応においてはパーフルオロアルキルラジカルがフリーラジカル生成剤と反応して、 $R_f H$ （ $R_f$ は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である）で表される水素含有有機化合物が副生成物として生じる。

【0008】テロメル化反応において不所望の長鎖テロマー（式： $R_f (CF_2 CF_2)_n I$ において $n=5$ 以上の化合物）の生成を避けるために、原料テロゲン（ $R_f I$ ）の濃度を高くし、タクソゲン濃度を低くすることが一般的に行われる。それ故、所望の中鎖テロマー（式： $R_f (CF_2 CF_2)_n I$ において $n=1\sim4$ の化合物）への転化率が低く、原料テロゲン $R_f I$ は蒸留によってリサイクルされている。

【0009】しかしながら、上記した副生成物である $R_f H$ は、原料の $R_f I$ との分離が困難であり、テロメル化反応を繰り返し行った場合に、テロゲン内に蓄積するために反応効率が低下するという問題がある。

【0010】"Preliminary Note" (Chen等, Journal of Fluorine Chemistry 36 (1987), 第483～489頁) には、テロメル化反応の触媒として銅粉を使用することが記載されている。この反応は、80～100℃という低温で進行し、しかも高温でのテロメル化反応と比較して反応時間が短いという利点を有する。

【0011】特開平8-239335号公報には、テロメル化反応の触媒として、亜鉛、マグネシウム、バナジウム、レニウム、ロジウム、ルテニウム、白金又は銀が記載されている。また、特開平8-239336号公報等には、銅を触媒とするテロメル化反応において、別の遷移金属からなる共触媒を用いる方法が記載されている。

【0012】しかしながら、上記した各種の触媒を用いる場合であっても、やはり触媒活性が不十分であり、 $n=4$ 以下の中鎖テロマーの選択性についても満足のいくものとはいえない。

## 【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、テロメル化反応によって炭素数6～12程度のパーフルオロアルキルアイオダイドを製造する方法であって、触媒活性及び中鎖テロマーの選択率に優れた方法を提供することである。

## 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、テロメル化反応

の触媒として、錫粉、又は銅を共触媒とした錫粉が優れた活性を有するものであり、これらの触媒を用いる場合には、高い選択性で目的とする中鎖テロマーを製造できることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0015】即ち、本発明は、下記のパーフルオロアルキルアイオダイドテロマーの製造方法を提供するものである。

1. 触媒としての錫の存在下に、テロゲンである一般式： $R_1I$ （式中、 $R_1$ は、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基を表す）で表されるパーフルオロアルキルアイオダイドと、タクソゲンであるテトラフルオロエチレンとを反応させることを特徴とする一般式： $R_1'I$ （式中、 $R_1'$ は、炭素数2～10のパーフルオロアルキル基を表す）で表されるパーフルオロアルキルアイオダイドの製造方法。

2. 銅を共触媒として用いる上記項1に記載のパーフルオロアルキルアイオダイドの製造方法。

3. パーフルオロアルキルアイオダイドを含む攪拌下の液相中に、タクソゲンであるテトラフルオロエチレンを気相で導入してテロメル化反応を行わせることを特徴とする上記項1又は2に記載のパーフルオロアルキルアイオダイドの製造方法。

4. テトラフルオロエチレンを溶解したパーフルオロアルキルアイオダイドを含む溶液を、反応装置に供給してテロメル化反応を行わせることを特徴とする請求項1又は2に記載のパーフルオロアルキルアイオダイドの製造方法。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法は、テロゲンである一般式： $R_1I$ （式中、 $R_1$ は、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基を表す）で表されるパーフルオロアルキルアイオダイドと、タクソゲンであるテトラフルオロエチレンとを反応させることによって、一般式： $R_1'I$ （式中、 $R_1'$ は、炭素数2～10のパーフルオロアルキル基を表す）で表されるパーフルオロアルキルアイオダイドを製造する方法である。

【0017】原料として用いるテロゲンは、上記一般式： $R_1I$ で表されるものであり、具体例としては、2-ヨードパーフルオロプロパン、1-ヨードパーフルオロエタン、1-ヨードパーフルオロブタン、1-ヨードパーフルオロヘキサン等を挙げることができる。これらのテロゲンは、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

【0018】これらの内で、1-ヨードパーフルオロブタン及び1-ヨードパーフルオロヘキサンをを用いる場合には、1-ヨードパーフルオロエタンを用いる場合よりも、反応速度が、それぞれ約1.4倍及び約3.0倍速くなる。それゆえ、本発明では、これらの低級テロマーを単独又は混合して用いることができる。

【0019】本発明では、触媒として、錫粉、又は銅を

共触媒とした錫粉を用いる。これらの触媒は、テロメル化反応に対して優れた触媒活性を有するものであり、しかも、これらの触媒の存在下に上記したテロメル化反応を行うことによって、目的物である一般式： $R_1'I$ （式中、 $R_1'$ は、炭素数2～10のパーフルオロアルキル基を表す）で表されるパーフルオロアルキルアイオダイドを高い選択率で製造することができる。

【0020】銅を共触媒とした錫粉としては、銅粉と錫粉との混合物、錫-銅合金等を用いることができる。この場合、銅と錫の割合については、特に限定されず、錫の比率が0.01～100mass%程度の範囲で使用できるが、特に、加工性、価格の低減、入手の容易さなどから、錫の比率が2～35mass%程度となる量とすることが好ましい。

【0021】触媒として用いる錫粉、銅粉、錫-銅合金粉等の大きさについては、特に限定的ではないが、例えば、0.1 $\mu$ m～1mm程度、好ましくは20 $\mu$ m～0.3mm程度の粒子径を有し、20 $\mu$ m～200 $\mu$ m程度、好ましくは45～100 $\mu$ m程度の平均粒径を有するものを用いることができる。

【0022】特に、銅を共触媒とした錫粉を触媒とする場合には、従来用いられている銅を単独で触媒とする場合よりも価格が安価になり、しかも銅-錫合金は銅単体よりも融点が低いために焼結体に加工しやすいという利点がある。

【0023】本発明の製造方法では、触媒として用いる錫粉、又は銅を共触媒とした錫粉の使用量については、特に限定的ではないが、原料のテロゲンの重量に対して0.2～50mass%程度とすることが好ましい。この場合、銅を共触媒とした錫粉については、銅と錫の合計量である。触媒の使用量が多すぎると不経済であり、少なすぎると反応速度が遅くなるので好ましくない。

【0024】これらの触媒は、アルミナ、ゼオライト等の担体に触媒金属を担持させた形で用いても良い。

【0025】本発明の製造方法は、上記した触媒の存在下に、テロゲンである一般式： $R_1I$ で表されるパーフルオロアルキルアイオダイドと、タクソゲンであるテトラフルオロエチレンとを反応させる方法であり、ガス状タクソゲンであるテトラフルオロエチレンを固体触媒上で液状テロゲンと反応させるという固-液-気の3相系反応であるため、効果的且つ激しい攪拌を行うことが好ましい。

【0026】本発明の方法では、テロゲンであるパーフルオロアルキルアイオダイドと、タクソゲンであるテトラフルオロエチレンとの使用割合は、特に限定的ではないが、テトラフルオロエチレンの量が多すぎると不所望の長鎖パーフルオロアルキルアイオダイドテロマーを生じるため、例えば、バッチ式の場合には、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルアイオダイド（モル比）＝0.01～1程度とすればよく、0.1～0.5

程度とすることが好ましい。

【0027】本発明の製造方法では、反応装置としては、例えば、テロゲンが液相で存在できるように加圧式で温度調節装置を有し、かつ攪拌装置を備えた反応器であって、タクソゲンであるテトラフルオロエチレン、テロゲンである例えばパーフルオロエチルアイオダイドが主に液体のまま存在できるように内圧を0.5～1.5 MPa（ゲージ圧）の範囲で調節できる槽型反応器が適している。この様な反応装置を用い、パーフルオロアルキルアイオダイドを含む液相が攪拌されている装置中に、タクソゲンであるテトラフルオロエチレンを気相で導入することによって、テロメル化反応を行なわせることができる。

【0028】反応温度は、通常、60～200℃程度、好ましくは100～140℃程度とすればよい。

【0029】或いは、あらかじめテロゲンにタクソゲンであるテトラフルオロエチレンを溶解し、この溶液を反応器の導入口から供給して反応を行っても良い。この場合には、排出口には圧力制御装置を備え、温度調節装置を有する反応器が適している。この場合には、テロゲン中、例えばパーフルオロエチルアイオダイドにタクソゲンであるテトラフルオロエチレンが溶存し、かつ液体のまま存在できるように内圧を0.5～3 MPa（ゲージ圧）程度の範囲で調節することが好ましい。

【0030】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、中鎖テロマーである炭素数6～12程度のパーフルオロアルキルアイオダイドを、比較的短い反応時間で高い選択率で製造

することができる。

【0031】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0032】実施例1

攪拌機を有する攪拌槽型加圧反応器に、1-ヨードパーフルオロブタン100g及び錫粉4g（キシダ化学（株）製試薬、200メッシュ）を仕込み、110℃に加熱しながらテトラフルオロエチレンを導入し、0.38 MPa（ゲージ圧）に加圧した。また、反応によりテトラフルオロエチレンが消費されるので逐次テトラフルオロエチレンを導入して上記圧力に保持した。テトラフルオロエチレンを6.7g導入して反応を停止した。

【0033】得られたテロマーの分析結果を下記表1に示す。このときn=1の転化率は13.7%であった。

【0034】比較例1

攪拌機を有する攪拌槽型加圧反応器に、1-ヨードパーフルオロブタン100g、及び銅粉4g（キシダ化学（株）製試薬、325メッシュ）を仕込み、110℃に加熱しながらテトラフルオロエチレンを導入し、0.38 MPa（ゲージ圧）に加圧した。また、反応によりテトラフルオロエチレンが消費されるので逐次テトラフルオロエチレンを導入して上記圧力に保持した。テトラフルオロエチレンを6.7g導入して反応を停止した。

【0035】得られたテロマーの分析結果を下記表1に示す。このときn=1の転化率は13.4%であった。

【0036】

【表1】

	触媒の種類	生成物分布 (mol %)					
		n 値 (C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> (CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> I)					
		1	2	3	4	5	6
実施例1	錫粉	86.3	11.9	1.6	0.17	0.017	0.0028
比較例1	銅粉	86.6	11.5	1.7	0.21	0.024	0.0030

【0037】実施例2

攪拌機を有する攪拌槽型加圧反応器に、1-ヨードパーフルオロブタン100g、及び錫粉（キシダ化学（株）製試薬、200メッシュ）2g又は4gを仕込み、110℃に加熱しながらテトラフルオロエチレンを導入し、0.38 MPa（ゲージ圧）に加圧した。また、反応によりテトラフルオロエチレンが消費されるので逐次テ

ラフルオロエチレンを導入して上記圧力に保持した。反応開始時から2時間後に反応を停止した。このときのn=1転化率はそれぞれ7.3%および13.4%であった。得られたテロマーの分析結果を下記表2に示す。

【0038】

【表2】

触媒種類	量	生成物分布 (mol %)					
		n 値 (C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> (CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> I)					
		1	2	3	4	5	6
錫粉	2g	92.7	6.5	0.68	0.064	0.0061	—
銅粉	4g	86.6	11.5	1.7	0.21	0.024	0.0030

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC21 BA05 BA11 BC13  
BC14 BD21 EA02  
4H039 CA19 CF10